

••• R E M A R K S •••

This Request for Reconsideration is being filed together with a Petition to

The Office Action of April 7, 2008 has been thoroughly studied. Accordingly the following remarks are believed to be sufficient to overcome the outstanding rejection of the claims and place the application into condition for allowance.

Claims 1-6, 8-10 and 15 are pending in this application.

On page 2 of the Office Action the Examiner has rejected claims 1-6, 8-10 and 15 under 35 U.S.C. §112, first paragraph, as failing to comply with the written description requirement.

Under this rejection the Examiner has taken the position that in claim 1, line 4 the recitation “nonionic surfactant comprising a condensation product of polyethylene oxide (n=10-90) and octyl phenol or nonyl phenol” is not described in the original specification.

The Examiner takes the position that the recitation of “nonionic surfactant comprising a condensation product of polyethylene oxide (n=10-90) and octyl phenol or nonyl phenol” is “new matter” in the application.

Applicants submit that the recitation of “nonionic surfactant comprising a condensation product of polyethylene oxide (n=10-90) and octyl phenol or nonyl phenol” is found in international application PCT/JP2004/000459 and is therefore not new matter for at least the following reasons:

Reason 1:

MPEP 2163.07 provides, in part, that

An amendment to correct an obvious error does not constitute new matter where one skilled in the art would not only recognize the existence of error in the specification, but also the appropriate correction.

In the present situation the typographical or clerical which resulted in the recitation of “a condensation product of polyethylene oxide (n=10-19)” on page 6 of applicants’ specification is clearly not commensurate with the examples which recite (on page 9) “Polyethylene (n : 30) mono(nonylphenyl) ether” and “Polyethylene (n : 50) mono(nonylphenyl) ether.”

These recitations clearly indicate that there is an “obvious” error in the recitation of “a condensation product of polyethylene oxide (n=10-19)” on page 6 of applicants’ specification.

Once one skilled in the art would recognize this “obvious” error, the only “appropriate correction” is that of “a condensation product of polyethylene oxide (n=10-90)” found in the Japanese text of applicants’ original international PCT application.

Reason 2:

MPEP 2163.07 states, in part, that:

Where a foreign priority document under **35 U.S.C. 119** is of record in the U.S. application file, applicant may not rely on the disclosure of that document to support correction of an error in the pending U.S. application.

It is important to note that in the present situation, the International PCT application PCT/JP2004000459 is the actual application that is filed in the United States when the International PCT application is nationalized in the United States.

That is, the nationalized United States application Serial No. 10/541,330 does not claim “foreign” priority to the International PCT application under 35 U.S.C. §112, but rather domestic/National stage priority under 35 U.S.C. §120.

Therefore the inability to rely upon the disclosure in a document to which “foreign” priority is claimed for correcting an error (as set forth in MPEP 2163.07) **does not apply**.

There is no provision which presents applicants from relying upon the text of the International PCT application PCT/JP2004000459, from which domestic/National stage priority is claimed under 35 U.S.C. §120.

Reason 3:

As indicated on the “TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371,” applicants filed “An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)).”

Thus, applicants were prohibited from making any changes from the disclosure of the International Application, when submitting an English language translation of the International Application.

Accordingly, applicants are entitled to rely upon the text of the International Application to correct any translational, typographical or clerical errors in the translated application.

If any “new matter” issues should have been raised, the Examiner himself should have question how the range of “(n=10~90)” ended up being translated to “(n=10-19).”

For any one and all of the above reasons, it is submitted that the amendment to change “(n=10-19)” to --(n=10-90)-- in the specification and to further recite --(n=10-90)-- in claim 1 does not involve any new matter.

Rather these amendments conform the application to the International PCT Application.

Submitted herewith as Exhibit “A” is a color coded comparison of corresponding portions of applicants’ PCT application (original Japanese text), the English translation of applicants’ priority document (filed January 10, 2008) and applicants’ original English specification.

For reference, the corresponding recitations of “alkylamines of C₁₂ to C₁₈” have been highlighted in yellow and framed in boxes.

The corresponding recitations concerning the “condensation product of polyethylene oxide” have been highlighted in green.

As can be seen the original U.S. (English) specification included the recitation of “(n=10 to 19)” whereas applicants’ PCT application (original Japanese text) included the recitation of “(n=10~90).”

The priority document did not include a comparable recitation, but is included to confirm that the highlight text concerns the “condensation product of polyethylene oxide.”

The undersigned telephoned the Examiner upon receiving the Advisory Action of August 29, 2008 and reading where the Examiner stated:

Since applicants fail to provide a copy of PCT/JP2004/000459, the Examiner turns to the foreign priority document JP 2003-018169. After reading both JP 2003-018169 and the the originally filed specification of 7/1/2005, the Examiner has to maintain the 112 rejection set forth because applicants' argument relating to the "new matter" rejection is not adequately supported by the evidence. (underlining added)

Submitted herewith is a copy of PCT/JP2004/000459 which the undersigned printed from the file wrapper of the present application off the USPTO website. When discussing this document on the telephone with the Examiner, the Examiner explained that he did not have a copy of this document in his file at the USPTO.

It is submitted that upon receipt of a copy of PCT/JP2004/000459 and Exhibit A, the Examiner can confirm that PCT/JP2004/000459 supports the recitation of "(n= 10-90)" and the outstanding new matter rejection should properly be withdrawn.

Claims 1-6, 8-10 and 15 stand rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over U.S. Patent No. 6,387,292 to Saito in view of U.S. Patent Application Publication No. 2003/0114547 to Hara et al.

The Examiner has relied upon Saito as disclosing:

...a process of preparing an anti-soil composition in the form of an aqueous dispersion comprising a fluoroalky group-containing monomer with a polymerizable monomer free of fluorine atoms, and polypropylene glycol having an average molecular weight of not more than 1,000. Saito (col. 2, line 12-13) disclose a C₁₂-fluoroalky group containing monomer. Saito (col. 3, line 10-20) disclose a list of polymerizable monomers that include cyclohexyl (meth)acrylate, benzyl (meth) acrylate, stearyl (meth)acrylate, acrylamide. The disclosed stearyl (meth) acrylate of Saito (col. 3, line 10-20) generically include stearyl acrylate in view of claim 2 of Saito, where a (meth)acrylate ester also includes an acrylate ester. Saito clearly indicate using a polymerization initiator (col. 4, line 67), and surfactants (col. 5, line 65 to col. 6, line 7). Saito (col. 4, example 1) disclose a formulation comprising at least 10 wt% of

polyfluoroalkyl groups. Saito et al. (col. 6, line 8-12) describe the process of preparing an aqueous dispersion comprising water.

Regarding the claimed non-ionic surfactant, Saito (col. 5, line 65 to col. 6, line 3) clearly disclose the use of non-ionic surfactants based upon polyethylene glycol and octyl or nonyl phenol.

The Examiner has relied upon Hara et al. as disclosing:

...a process for preparing a dispersion of fluorine-containing polymer. Further, Hara et al. (page 2, 0036-0038) clearly teach the combination use of different types of surfactants, which includes cationic surfactants (page 2, 0037) and nonionic surfactants (page 2, 0038) as claimed.

In combining the teachings of Saito and Hara et al. the Examiner takes the position that:

...it would have been obvious....to incorporate the combination use of cationic surfactants and non-ionic surfactants as taught by Hara et al. into the Saito to obtain the invention of claims 1-6, 8-10, 15.

On page 5 of the Office Action of April 7, 2008 the Examiner states:

In view of the 112 rejection set forth for the introduction of "new matter" into the claims, the instant rejection [under 35 U.S. C. 103(a)] is proper.

Further on page 2 the Examiner states:

Although applicants argue that the newly recited feature is supported by a document "WO2004/067579 A1", the examiner still could not find the support in the English translation document filed January 10, 2008 for WO2004/067579 A1. Therefore, the 112 rejection set forth October 9, 2007 is proper.

The Examiner should note that the disclosure of applicants' Japanese priority document filed January 10, 2008 has no bearing on the "new matter" issues raised by the Examiner.

The reasons are as follows:

First, it is not uncommon for applicants to vary specifications when filing a PCT International Application. That means that the disclosure of the priority document(s) for a PCT International Application may not be the same as the disclosure of a corresponding PCT International Application.

Thus, the fact that the Examiner cannot find support for the recitation of “(n=10-90)” in applicants’ English translation of the Japanese priority document filed January 10, 2008 has no bearing on the “new matter” issues raised by the Examiner.

Second, as noted above, support for the recitation of “(n=10-90)” is found on page 6 of applicants’ originally filed (and published) International PCT Application No. PCT/JP2004/000459.

This support is proper inasmuch as it is an English translation of International PCT Application No. PCT/JP2004/000459 which is U.S. Patent Application Serial No. 10/541,330.

Regardless of the “new matter issue” raised by the Examiner and addressed by applicants above, it is noted that, in reference to Saito the Examiner has stated:

Regarding the claimed non-ionic surfactant, Saito (col. 5, line 65 to col. 6, line 3) clearly disclose the use of non-ionic surfactants based upon polyethylene glycol and octyl or nonyl phenol.

It is important to note that the portion of Saito which the Examiner has relied upon (column 5, line 65 to column 6, line 3) concerns Comparative Example 3 in which the polypropylene glycol (a teaching in Saito the Examiner relied upon) was replaced with the commercial surfactants (Emulgen 950 and Emulgen 930). As noted, the Polymerization reaction product gelled so that it did not produce an aqueous dispersion.

If anything, Saito teaches against the use of surfactants by way of Comparative Example 3.

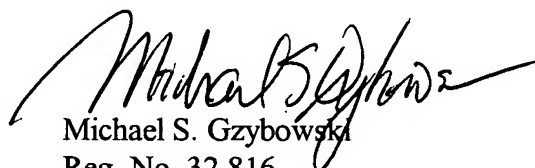
So it follows that it would go against the teachings of Saito to incorporate the surfactants of Hara et al. as the Examiner suggests and purports to be obvious.

Thus the combination of Saito and Hara et al. is not obvious.

If upon consideration of the above, the Examiner should feel that there remain outstanding issues in the present application that could be resolved, the Examiner is invited to contact applicants' patent counsel at the telephone number given below to discuss such issues.

To the extent necessary, a petition for an extension of time under 37 CFR §1.136 is hereby made. Please charge the fees due in connection with the filing of this paper, including extension of time fees, to Deposit Account No. 12-2136 and please credit any excess fees to such deposit account.

Respectfully submitted,



Michael S. Gzybowski
Reg. No. 32,816

BUTZEL LONG
350 South Main Street
Suite 300
Ann Arbor, Michigan 48104
(734) 995-3110

Comparison between PCT Application (original Japanese text), English translation of priority document and English specification.

PCT Application

ポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドとヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、多環フェニルエーテル、ヘキサデカノール、オレイン酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ のアルキルアミン、ソルピタンモノ脂肪酸等との縮合生成物が用いられ、好ましくはポリエチレンオキサイド ($n=10 \sim 90$) とオクチルフェノールまたはノニルフェノールとの縮合生成物が用いられる。 また、カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、

U.S. Specification

of sum total of the comonomers. The polyethylene oxide-based nonionic surfactant includes, for example, condensation products of polyethylene oxide with hexylphenol, octylphenol, nonylphenol, polycyclic phenyl ether, hexadecanol, oleic acid, alkylamines of C_{12} to C_{18} , sorbitan monofatty acid, etc., preferably a condensation product of polyethylene oxide ($n=10$ to 19) with octyl phenol or nonyl phenol. The cationic surfactant includes, for

Priority document

of the copolymers. The polyethylene oxide-based nonionic surfactant includes, for example, condensation products of polyethylene oxide with hexylphenol, octylphenol, nonylphenol, polycyclic phenyl ether, hexadecanol, oleic acid, alkylamines of C_{12} to C_{18} , sorbitan monofatty acid, etc., preferably a condensation product of polyethylene oxide with octyl phenol or nonyl phenol. The cationic surfactant includes, for example, a



541330

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067579 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 2/16, 2/44, 220/22, C08L 33/16 (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000459
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-018169 2003 年 1 月 28 日 (28.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐川 俊正 (SAGAWA, Toshimasa) [JP/JP]; 〒3191593 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 達 春美 (TATSU, Haruyoshi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場駒木187-11 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 堀内 雅可 (HORIUTI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒3191593 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性分散液の製造法

(57) Abstract: One or more (meth)acrylates having a polyfluoroalkyl group and a non-fluorinated polymerizable monomer are emulsified in the presence of a surfactant and a polypropylene glycol compound having a molecular weight of 250 to 5,000. The monomers are then copolymerized in the presence of a polymerization initiator to produce an aqueous dispersion. Even when the copolymer is one formed from (meth)acrylates having, as polyfluoroalkyl groups, two or more kinds of perfluoroalkyl groups including a C₁₂ or higher perfluoroalkyl group, the aqueous dispersion prepared has excellent emulsion stability. The aqueous dispersion can hence be effectively used as a water-and-oil repellent, etc.

(57) 要約: ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250~5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて水性分散液を製造する。得られた水性分散液は、炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートの共重合体にあっても、それを水性分散液として調製した場合乳化安定性にすぐれ、したがって撥水撥油剤等として有効に使用し得る。

WO 2004/067579 A1

明 細 書

水性分散液の製造法

5 技術分野

本発明は、水性分散液の製造法に関する。さらに詳しくは、乳化安定性にすぐれ、撥水撥油剤等として好適に使用される水性分散液の製造法に関する。

背景技術

- 10 ポリフルオロアルキル基、一般にパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレート共重合体を有効成分とする撥水撥油剤を用いて、繊維に撥水撥油性を付与することが広く行われている。パーフルオロアルキル基(Rf基)を有する(メタ)アクリレートは、化合物RfIから種々の反応によって製造されるが、ここで用いられるパーフルオロアルキルアイオダイドRfIは、 C_2F_5I を出発物質とするテロ
- 15 メリゼーションによって合成され、一般式 $C_nF_{2n+1}I$ で表される化合物を形成するが、この化合物は種々のn値の鎖長分布を有するものの混合物である。

- 一般的には、 $C_6F_{13}I \sim C_{14}F_{29}I$ の成分が有効成分として利用され、 $C_{16}F_{33}I$ 以上の成分は有効な利用法もなく、また $C_{12}F_{25}I \sim C_{14}F_{29}I$ の各成分は生成量と消費量とが釣り合わず廃棄されているのが実情である。しかるに、近年の環境保護の規制および経済的見地から、これらの未利用資源乃至廃棄成分の有効利用が強く求められ
- 20 ている。また、 $C_{12}F_{25}$ 以上の長鎖Rf基含有(メタ)アクリレートの重合体から、その水性分散液を調製しようとする、水性分散液の乳化安定性が不十分であるという問題が見られる。

- パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液の調製
- 25 に際し、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペン

タンジオール、ジエチルサクシネート等を添加する方法などが種々提案されているが(特公平4-32873号公報、同6-74409号公報、米国特許第6,180,740号明細書)、これらの方法では炭素数12以上、特に炭素数16以上のパーフルオロアルキルを含有する混合パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液における乳化安定性は、全く不十分なものであることが確認された。

また、本出願人は先に、ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートとステアрил(メタ)アクリレートをベタイン型乳化剤およびノニオン性乳化剤を用い、pH2~5.5の条件下で乳化重合させて水性エマルジョンを製造する方法を提案しているが(特開平11-255,995号公報)、沈殿重量率や10%粒子径、50%粒子径、90%粒子径等で示される水性分散液の乳化安定性の点でのさらなる改善が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートの共重合体にあっても、それを水性分散液として調製した場合乳化安定性にすぐれ、したがって撥水撥油剤等として有効に使用し得る水性分散液の製造法を提供することにある。

かかる本発明の目的は、ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250~5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて水性分散液を製造することによって達成される。ここで、(メタ)アクリレートという表現は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートとしては、一般式

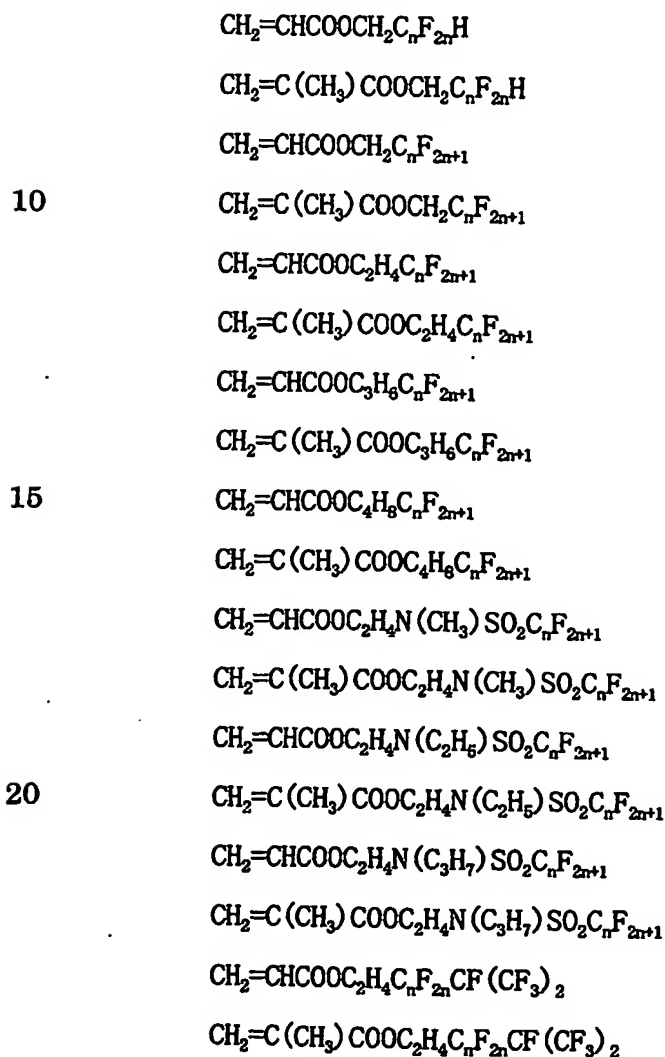


R: 水素原子またはメチル基

R_1 : 2価の有機基、好ましくは一般式 C_mH_{2m} ($m: 1 \sim 6$) または $C_mH_{2m}N(R')SO_2$ ($m: 1 \sim 6$, R' : 炭素数1~5の低級アルキル基) で表わされる2価の有機基

R_f : 炭素数4~20のポリフルオロアルキル基

- 5 で表わされるものが用いられ、例えば次のようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート化合物が示される。



- 25 これらのポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート中のパーフルオロアルキル基は、種々の n 値を有する混合 C_nF_{2n+1} 基であることができ、そこに炭素数12

以上、場合によっては炭素数16以上のパーフルオロアルキル基を有するものを混在させたポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートの共重合体を用いても、本発明では乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成せしめることができる。これらのポリフルオロアルキル基(メタ)アクリレートは、水性分散液調製に
5 用いられる共重合体中10重量%以上、好ましくは25~75重量%の割合で共重合され、撥水撥油性を発現させるようになる。

ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートと共重合されるフッ素原子非含有重合性単量体としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、ラウリル、ステアリル
10 等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチル、ジオクチル等のジアルキルエステル、酢酸ビ
15 ニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルが挙げられる。これらの内、ラウリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等が撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられ、特に好ましくはステアリルアクリレートが単独であるいはシクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等と組合せて用いられる。これらのフッ素原
20 子非含有重合性単量体は、水性分散液調製に用いられる共重合体中90重量%以下、好ましくは75~25重量%の割合で用いられる。

共重合体中には、その特性が損われない範囲、例えば共重合体中30重量%以下の割合で他の共重合可能な単量体を共重合させることができる。かかる共重合可能な単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニル
25 ナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アセトンアクリルアミド、イソプレン、ペンタジエン、ブタジエン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-

ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニル化合物やイソプレン、ペンタジエン、ブタジエン等のジオレフィンが挙げられる。

また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中30重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等のポリ(メタ)アクリレートまたはポリブタジエンオリゴマー、ポリペンタジエンオリゴマー等のオリゴマーが挙げられる。

これらの各重合性単量体は、界面活性剤乳化剤および分子量250~5000、好ましくは300~3000ポリプロピレングリコール系化合物乳化助剤の存在下で共重合せしめる。

乳化剤として作用する界面活性剤としては、好ましくはポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の少くとも一種が、共単量体合計量に対して1~20重量%、好ましくは5~15重量%の割合で用いられる。

ポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドとヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、多環フェ

ニルエーテル、ヘキサデカノール、オレイン酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ のアルキルアミン、ソ
ルピタンモノ脂肪酸等との縮合生成物が用いられ、好ましくはポリエチレンオキ
→ サイド($n=10 \sim 90$)とオクチルフェノールまたはノニルフェノールとの縮合生成物
が用いられる。また、カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、

- 5 例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアン
モニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシ
ルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムク
ロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンジル
トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルメチルジ(ポリオキシエチレン)ア
10 ンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド等やア
ルキルピリジニウム塩が用いられる。

- これらの乳化剤と組合せて用いられる乳化助剤としてのポリプロピレングリコ
ール系化合物としては、ポリプロピレングリコール、その末端モノメチルエーテ
ル、グリセリンのプロピレングリコール付加物等が、共単量体合計量に対して10
15 ~ 100 重量%、好ましくは $15 \sim 70$ 重量%の割合で用いられる。これらのポリプロ
ピレングリコール系化合物の分子量が250より小さいものを用いた場合やこれら
を用いない場合あるいはそれに代ってジプロピレングリコール(分子量134)や1,6
-ヘキサンジオールを用いた場合には、沈殿重量率、10%粒子径、50%粒子径、9
0%粒子径で示される水性分散液の乳化安定性が低下するようになる。

- 20 共重合反応に先立って、界面活性剤乳化剤およびポリプロピレングリコール系
化合物乳化助剤の存在下でのポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートお
よびフッ素非含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物の乳化処理が行われる。
乳化処理は、高圧ホモジナイザ等を用いて十分に行われる。

- 乳化処理された重合性単量体の共重合反応は、そこに添加されたラジカル重合
25 開始剤の存在下で行われる。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ
化合物、過硫酸塩等のいずれをも用いることができるが、好ましくは過硫酸カリ

ウム、過硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩等の水溶性ラジカル重合開始剤が用いられる。反応は、水媒体中約40~80℃で約1~10時間程度行われ、そこに固形分濃度約15~35重量%の水溶性分散液(水性エマルジョン)を形成させる。

- 5 この際、ラジカル重合開始剤と共に、架橋性基含有単量体、例えばアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のアクリルアミドまたはその誘導体、グリシジル(メタ)アクリレート等を加え、共重合体中約10重量%以下、好ましくは約0.5~7重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基
- 10 含有単量体をさらに共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、撥水撥油剤の耐久性を高めることができる。また、架橋剤としてブロックダイソシアネート、メラミン樹脂、尿素樹脂等を水性分散液中に添加することもできる。

- 水性分散液中には、さらに他の添加剤として重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防皺剤、ステインブロッカー等の撥水撥油剤用途にとって必要な添加剤を添加することができる。
- 15

- このようにして得られる水性分散液は、紙、フィルム、繊維、布、織布、カーペットあるいはフィラメント、繊維、糸等で作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹付け、パディング、ロール被覆あるいはこれらの組合せ方法等が一般に用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1~10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する共重合体量が約0.01~10重量%になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100~200℃の温度で約1
- 20
- 25 分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

5	パーフルオロアルキルエチルアクリレート (パーフルオロアルキル基 : C_6 6%、 C_8 52%、 C_{10} 24%、 C_{12} 7%、 C_{14} 2%合計91%の混合物で平均炭素数8.8)	133.5重量部
	ステアリルアクリレート	148.5 //
	ラウリルメルカプタン	0.9 //
10	ポリプロピレングリコール (日本油脂製品ユニオール D-400;分子量400)	57.0 //
	ポリオキシエチレン(n : 30)モノ(ノニルフェニル)エーテル	2.5 //
	ポリオキシエチレン(n : 50)モノ(ノニルフェニル)エーテル	8.6 //
	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	15.6 //
15	イオン交換水	400.7 //

以上の各成分を反応器に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで乳化処理し、得られた乳化液を N_2 ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃になったら、イオン交換水100重量部に溶解したN-メチロールアクリルアミド11.8重量部およびイオン交換水100重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩5.9重量部を投入し、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32重量%の水性分散液978重量部を得た。

実施例 2

実施例1において、他のパーフルオロアルキルエチルアクリレート(パーフルオ
25 ロアルキル基 : C_6 2%、 C_8 39%、 C_{10} 37%、 C_{12} 10%、 C_{14} 2%、 C_{16} 0.6%、 C_{18} 0.1%合計91%の混合物で平均炭素数9.4)が同量用いられた。

実施例 3

実施例1において、他のパーフルオロアルキルエチルアクリレート(パーフルオロアルキル基: C_6 2.5%、 C_8 65%、 C_{10} 26%、 C_{12} 1%合計95%の混合物で平均炭素数8.1)が同量用いられた。

5 比較例 1

実施例1において、ポリプロピレングリコール(分子量400)の代りに、同量のジプロピレングリコール(分子量134)が用いられた。

比較例 2

10 実施例1において、ポリプロピレングリコール(分子量400)の代りに、同量の1,6-ヘキサンジオールが用いられた。

以上の各実施例および比較例で得られた水性分散液の固形分濃度をイオン交換水で0.5重量%の濃度に希釈し、そこに綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布、ポリアミド布を浸漬し、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1966準拠; その表-2に示す撥油性No. で表示)を測定した。その際の絞り後のwet pick
15 upは綿/ポリエステル混紡布は100%、ポリエステル布は40%、ポリアミド布は60%であり、乾燥条件はいずれも80℃、10分間で、キュア条件は綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布は150℃、3分間、ポリアミド布は170℃、1.5分間であった。

20 また、イオン交換水希釈前の水性分散液800mlを遠沈管にとり、3000rpmで30分間分離した後、沈殿を120℃で3時間乾燥後の重量から沈殿率を計算した。さらに粒度分布計MICROTRAC UPA 150を用いて、粒子径の小さい方からの頻度累計10%、50%、90%のときの粒子径を、それぞれ10%粒子径、50%粒子径(平均粒子径)、90%粒子径として測定した。

得られた結果は、対の表1に示される。

25

表 1

測定項目	実-1	実-2	実-3	比-1	比-2
------	-----	-----	-----	-----	-----

〔撥水性〕

綿/ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100
ポリエステル布	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	90	100

5 〔撥油性〕

綿/ポリエステル混紡布	7	7	7	7	7
ポリエステル布	8	8	8	8	8
ポリアミド布	5	5	5	4	5

〔水性分散液〕

10 沈殿重量率 (%)	0.002	0.008	0.000	0.892	0.453
10%粒子径 (μm)	0.0278	0.0314	0.0265	0.0623	0.0370
50%粒子径 (μm)	0.0430	0.0477	0.0427	0.0893	0.0697
90%粒子径 (μm)	0.0678	0.0718	0.0718	0.1384	0.1210

実施例 4

- 15 実施例1において、ステアリルアクリレート量148.5重量部の内26.5重量部をベンジルメタクリレートで置換し、また他のポリプロピレングリコール(日本油脂製品ユニオール D-250 ; 分子量250)を用いて、乳化液の調製が行われた。

実施例 5

- 20 実施例4において、ベンジルメタクリレートの代りに、同量のシクロヘキシルメタクリレートが用いられた。

実施例 6

実施例5において、他のポリプロピレングリコール(日本油脂製品ユニオール D-600 ; 分子量600)が同量用いられた。

実施例 7

- 25 実施例5において、ポリプロピレングリコールの代りに、同量のポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本油脂製品ユニオール MME ; 分子量400)が

用いられた。

実施例 8

実施例1において、ポリプロピレングリコールの代りに、同量のグリセリンのポリプロピレングリコール付加物 $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p\text{CH}[\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q\text{H}][\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r\text{H}]$

5 (日本油脂製品ユニオール TG-330 ; 分子量330) が用いられた。

以上の実施例4~8での測定結果は、次の表2に示される。

表 2

測定項目		実-4	実-5	実-6	実-7	実-8
〔撥水性〕						
10	綿/ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100
	ポリエステル布	100	100	100	100	100
	ポリアミド布	100	100	100	100	100
〔撥油性〕						
15	綿/ポリエステル混紡布	7	7	7	7	7
	ポリエステル布	8	8	8	8	8
	ポリアミド布	5	5	5	5	5
〔水性分散液〕						
20	沈殿重量率 (%)	0.011	0.003	0.009	0.016	0.010
	10%粒子径 (μm)	0.0288	0.0314	0.0272	0.0333	0.0274
	50%粒子径 (μm)	0.0464	0.0473	0.0441	0.0522	0.0441
	90%粒子径 (μm)	0.0789	0.0742	0.0732	0.0811	0.0732

産業上の利用可能性

本発明に係る水性分散液は、沈殿重量率および10%、50%、90%粒子径のデータによって示されるように、乳化安定性に著しくすぐれており、これは界面活性剤乳化剤と共にポリプロピレングリコール系化合物乳化助剤を用いたため、乳

化処理の均一性、混和安定性にすぐれた水性分散液を形成することを可能としているためであり、これを撥水撥油剤として用いた場合には、被処理材料にすぐれた撥水撥油性を付与することができる。

- また、炭素数12以上、場合によっては炭素数16以上のパーフルオロアルキル基
5. を有するものを混在させたパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレー
トの共重合体を用いても、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成せしめること
ができる。

請 求 の 範 囲

1. ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250~5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させることを特徴とする水性分散液の製造法。
- 5 2. 生成共重合体中少くとも10重量%を占める量のポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートが用いられる請求項1記載の水性分散液の製造法。
3. 炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートが用いられる請求項1記載の水性分散液の製造法。
- 10 4. フッ素原子非含有重合性単量体として(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のジアルキルエステルあるいはビニルエステルが用いられる請求項1記載の水性分散液の製造法。
- 15 5. (メタ)アクリル酸エステルとしてラウリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートまたはベンジルメタクリレートが用いられる請求項4記載の水性分散液の製造法。
6. (メタ)アクリル酸エステルとしてステアリルアクリレートが単独であるいはこれとシクロヘキシルメタクリレートまたはベンジルメタクリレートとが組合されて用いられる請求項5記載の水性分散液の製造法。
- 20 7. 界面活性剤がポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤である請求項1記載の水性分散液の製造法。
8. ポリプロピレングリコール系化合物としてポリプロピレングリコール、その末端モノメチルエーテルまたはグリセリンのポリプロピレングリコール付加物が用いられる請求項1記載の水性分散液の製造法。
- 25 9. さらに架橋性基含有重合性単量体が共重合される請求項1記載の水性分散液

の製造法。

10. 架橋性基含有重合性単量体としてアクリルアミドまたはその誘導体あるいはグリシジル(メタ)アクリレートが用いられる請求項9記載の水性分散液の製造法。

- 5 11. 請求項1記載の方法で製造された水性分散液。
12. 請求項9記載の方法で製造された水性分散液。
13. 撥水撥油剤として用いられる請求項11記載の水性分散液。
14. 撥水撥油剤として用いられる請求項12記載の水性分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F2/16, 2/44, 220/22, C08L33/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F2/16, 2/44, 220/22, C08L33/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-275453 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0027], [0066], [0071] to [0072] (Family: none)	1-14
X	JP 2002-241441 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0022], [0078], [0082] to [0084] (Family: none)	1-14
X	JP 2002-256130 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Example 7 (Family: none)	1-4, 7-9, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2004 (05.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-98033 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0023], [0024], [0065] to [0067] (Family: none)	1-5,7-14
X	WO 00/43462 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 2000 (27.07.00), Claims; pages 14 to 16, 26 & JP 2000-594874 A & EP 1174484 A & US 6610775 B	1-5,7-14
A	JP 2001-106711 A (Nippon Mektron, Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims & US 6387292 B	1-14
A	JP 8-59752 A (Eruf Atkem S.A.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims & EP 693504 A & FR 2722791 A & CA 2154420 A & CN 1119192 A	1-14
A	JP 2000-160149 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 7-179528 A (NOK Kuryuba Kabushiki Kaisha), 18 July, 1995 (18.07.95), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 6-166705 A (Daikin Industries, Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Claims & CN 1088224 A & EP 672691 B & US 5639820 A & DE 69317300 T2 & TW 324016 A & KR 289550 B	1-14
A	JP 5-263070 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 5-17538 A (Hoechst Gosei Kabushiki Kaisha), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08F2/16, 2/44, 220/22, C08L33/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C08F2/16, 2/44, 220/22, C08L33/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-275453 A(旭硝子株式会社)2002. 09. 25 特許請求の範囲, [0023]-[0027], [0066]及び[0071]-[0072] (ファミリーなし)	1-14
X	JP 2002-241441 A(旭硝子株式会社)2002. 08. 28 特許請求の範囲, [0019]-[0022], [0078]及び[0082]-[0084] (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区鍛冶町三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-256130 A(旭硝子株式会社)2002. 09. 11 例7(ファミリーなし)	1-4, 7-9, 11-14
X	JP 2001-98033 A(旭硝子株式会社)2001. 04. 10 特許請求の範囲, [0023], [0024]及び[0065]-[0067](ファミリーなし)	1-5, 7-14
X	WO 00/43462 A(旭硝子株式会社)2000. 07. 27 特許請求の範囲及び第14-16, 26頁&JP 2000-594874 A&EP 1174484 A &US 6610775 B	1-5, 7-14
A	JP 2001-106711 A(日本メクトロン株式会社)2001. 04. 17 特許請求の範囲&US 6387292 B	1-14
A	JP 8-59752 A(エルフ アトケム エス. エイ.)1996. 03. 05 特許請求の範囲&EP 693504 A&FR 2722791 A&CA 2154420 A&CN 1119 192 A	1-14
A	JP 2000-160149 A(旭硝子株式会社)2000. 06. 13 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-179528 A(エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社)1995. 0 7. 18 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-166705 A(ダイキン工業株式会社)1994. 06. 14 特許請求の範囲&CN 1088224 A&EP 672691 B&US 5639820 A&DE 6931 7300 T&TW 324016 A&KR 289550 B	1-14
A	JP 5-263070 A(ダイキン工業株式会社)1993. 10. 12 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-14
A	JP 5-17538 A(ヘキスト合成株式会社)1993. 01. 26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-14